

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 844 208

②① N° d'enregistrement national : **02 11156**

⑤① Int Cl⁷ : B 01 D 46/00, C 01 B 17/16, B 01 J 20/10, 20/20, 20/08

①⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.09.02.

③⑩ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 12.03.04 Bulletin 04/11.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑩ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ATOFINA Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : LE BEC REMI.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PURIFICATION DU H₂S PAR SUPPORTS POREUX.

⑤⑦ Ce procédé consiste à faire passer le gaz de synthèse industriel obtenu par la réaction H₂ + soufre liquide dans un filtre contenant un solide choisi parmi des grains poreux de charbon actif, d'alumine, de silice, de tamis moléculaire.

FR 2 844 208 - A1



PROCEDE DE PURIFICATION D'UN GAZ DE SYNTHSE A BASE DE SULFURE D'HYDROGENE

DESCRIPTION

5 La présente invention concerne la production industrielle du sulfure d'hydrogène (H_2S), gaz de synthèse obtenu par la réaction de l'hydrogène et du soufre liquide.

Cette réaction pratiquée dans une installation ou un appareil industriel est abondamment décrite dans la littérature notamment US 5 173 285, GB 1 193 040, US 4 404 180, US 4 629 617, JP 05 067 562, WO 8 200 632, GB 1 600227, US 4 094 961.

10 Cette production industrielle consiste en général à faire réagir de l'hydrogène gazeux avec du soufre à l'état liquide à une température d'environ 400 à 450°C dans un réacteur surmonté d'une colonne de reflux du soufre. Le gaz sortant en tête de colonne est ensuite refroidi dans un ou plusieurs condenseurs où l'on récupère du soufre par solidification.

La Demanderesse a observé que, dans une installation du type ci-dessus, le gaz à 15 30°C en sortie du condenseur peut contenir encore des impuretés conduisant, sans la mise en oeuvre d'une post-réaction, au dépôt dans le reste de l'installation d'au moins 100 mg de soufre par kilogramme de H_2S produit.

Ce dépôt de soufre solide peut entraîner le bouchage des canalisations en aval du condenseur conduisant à l'arrêt de la production de H_2S pour nettoyer les canalisations 20 bouchées.

Ce dépôt correspond à une pseudo-tension de vapeur saturante au moins 10 fois plus élevée que la tension de vapeur saturante du soufre pur à cette même température de 30°C. Cette pseudo-tension de vapeur s'explique par la présence de sulfanes H_2S_x , x étant un nombre entier égal ou supérieur à 2.

25 Les sulfanes sont rapportés dans le "Nouveau Traité de Chimie minérale, Paul Pascal, Tome XIII, 1960 pages 1108-1124.

Récemment, I. Winder et V. Meyn ont publié, dans Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 1257-1262, une étude expérimentale de la cinétique de formation et de décomposition des sulfanes dans le système Soufre/ H_2S .

30 Les documents US 5 173 285 et GB 1 193 040 traitent du problème des sulfanes ou du "soufre vapeur" n'ayant pas réagi et apportent tous les deux le même type de solution technique, à savoir une post-réaction du gaz, issu de la réaction H_2 et du soufre liquide, par de

l'hydrogène gazeux en léger excès, à une température de l'ordre de 200° à 350°C en présence éventuellement d'un catalyseur cobalt-molybdène, nickel-molybdène ou sulfure de nickel.

Dans cette post-réaction, le soufre restant et/ou les sulfanes sont transformés en sulfure d'hydrogène selon :



En effet les sulfanes, et a fortiori le soufre, sont des espèces chimiques moins hydrogénées que le sulfure d'hydrogène.

L'objet de la présente invention est de trouver une autre solution technique, simple à mettre en oeuvre, pour éviter le bouchage des canalisations.

10 Ce but est atteint par un procédé de purification d'un gaz de synthèse contenant en majorité du sulfure d'hydrogène H_2S et obtenu par la réaction de l'hydrogène et du soufre liquide dans un appareil industriel, caractérisé en ce que l'on fait passer ce gaz dans un filtre contenant un solide choisi parmi des grains poreux de charbon actif, d'alumine, de silice.

15 Le gaz purifié en sortie du filtre a dans ces conditions une aptitude diminuée ou même inexistante à déposer du soufre solide dans ledit appareil.

L'avantage des grains poreux réside dans le fait qu'ils se saturent en soufre et/ou composés soufrés à l'intérieur de leur pores, évitant ainsi le colmatage par le soufre des espaces vides entre les grains. Ainsi l'épuration du gaz industriel n'entraîne pas de perte de charge notable avant la saturation des pores des grains.

20 De préférence les grains poreux sont du charbon actif.

En effet, un tel charbon est capable de retenir par adsorption dans ses pores jusqu'à 70 % de son poids initial en composés soufrés, calculés en poids de soufre (masse moléculaire égale à 32 g). Une telle capacité d'adsorption est d'autant plus avantageuse sur un plan industriel qu'elle permet de limiter ou même d'éviter une phase de régénération. De plus,
25 le charbon activé est facilement disponible et conduit à un procédé ayant un coût diminué.

Par ailleurs, après utilisation, le charbon usagé contenant des produits soufrés peut être incinéré totalement et être ainsi transformé en CO_2 , SO_2 et H_2O .

Tout charbon actif peut être mis en oeuvre notamment celui issu du bois, de la houille, de la tourbe, de la coque de noix de coco.

Avantageusement, le filtre contient également un matériau adsorbant l'eau sélectivement par rapport à l'hydrogène sulfuré, notamment un tamis moléculaire de type 3Å. Ce matériau, en desséchant le sulfure d'hydrogène permet d'éviter ensuite les problèmes de corrosion dans le reste de l'installation.

5 Généralement, la température opérationnelle du solide poreux est de 0 à 200°C, de préférence 0° à 100°C.

Généralement, la pression à l'intérieur du filtre va de 1 à 100 bars absolus et de préférence de 1 à 10 bars absolus.

Avantageusement, le temps de contact du gaz de synthèse avec le solide poreux va de
10 0,1 seconde(s) à 5 minutes, de préférence de 1s à 30s.

Avantageusement, la vitesse linéaire du gaz de synthèse dans le filtre va de 0,01 m/s à 2 m/s, de préférence de 0,02 m/s à 0,1 m/s.

En plus de la description précédente, la partie expérimentale suivante permet de mieux comprendre la présente invention. Les exemples sont donnés à titre illustratif.

15

Partie expérimentale

Le filtre contenant le charbon actif est soumis à un courant de gaz, soit de synthèse, soit ayant une pureté pondérale de 99,7% en H₂S, pendant une durée déterminée. Le filtre est ensuite isolé du courant gazeux, puis avec les précautions d'usage, purgé à l'azote à une
20 température allant de 20 à 100°C, pour en chasser l'H₂S. Malgré cette purge, il peut y avoir des dégagements ultérieurs de composés soufrés.

Le sens de traversée du filtre définissant une entrée et une sortie, on réalise des prélèvements de charbon actif à des emplacements espacés régulièrement depuis l'entrée jusqu'à la sortie, à l'intérieur du filtre.

25 La mesure du soufre des échantillons de charbon ainsi prélevés est faite en déterminant le soufre total par micro-analyse.

L'échantillon est soumis à une combustion totale en présence d'oxygène ; les composés soufrés sont transformés en SO₂, puis en H₂SO₄ par oxydation par le peroxyde d'hydrogène et enfin dosés par coulométrie selon E. Debal et R. Levy, Bull. Soc. Chim. Fr N°
30 68 (1), pp.426-434, 1967.

Les résultats sont rapportés en g de soufre pour 100 g de charbon actif initial (avant adsorption des produits soufrés).

Exemple 1

On dispose d'un gaz de synthèse (sous une pression de 4 bars) contenant pour l'essentiel de l'H₂S issu de la synthèse soufre + hydrogène. Ce gaz passe par un condenseur qui ramène sa température à 30°C. Son débit est de 0,5 tonne/heure ou 75 m³/heure.

5 On fait passer ce gaz au travers d'un filtre cylindrique de révolution de 23 cm de diamètre interne et 50 cm de longueur interne. Ce filtre est rempli de 8 kg de charbon actif ACTICARBONE® AC 35 de la Société française CECA.

Ce charbon actif se présente sous forme de petits cylindres de 4 mm de diamètre. Sa surface spécifique BET est d'au moins 1000 m²/g.

10 Au bout de 8 h de filtration, on isole le filtre et on le soumet à la procédure exposée ci-dessus pour analyser le gradient de sa teneur en produits soufrés. Les prélèvements de charbon se font dans les différentes couches du lit espacées de 10 cm selon la longueur du filtre. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

15

TABLEAU I

Endroit du prélèvement en cm	Entrée 0	10	20	30	40	Sortie 50
Teneur en soufre total en g pour 100g de charbon initial neuf	34	24	1	1	1	1

Exemple 2

On répète à l'identique l'exemple 1 avec du charbon actif neuf mais en triplant la durée de filtration (24 h). Les résultats figurent dans le tableau II suivant:

20

TABLEAU II

Endroit du prélèvement en cm	Entrée 0	10	20	30	40	Sortie 50
Teneur en soufre total en g pour 100g de charbon initial neuf	44	41	4	1	1	1

Exemple 3

Les conditions de l'exemple 1 sont à l'identique sauf la durée de filtration qui est de 56 h. Les résultats figurent dans le tableau III suivant:

TABLEAU III

Endroit du prélèvement en cm	Entrée	10	20	30	40	Sortie
Teneur en soufre total en g pour 100g de charbon initial neuf	70	54	24	2	2	1

L'examen des exemples 1 à 3 montre que le charbon retient sélectivement le soufre et les sulfanes contenus dans le gaz de synthèse et qu'il possède une affinité nettement plus faible pour H₂S.

Dans le procédé suivant l'invention, on peut utiliser une batterie de deux ou plusieurs filtres, de façon à basculer le courant de gaz à purifier sur un filtre neuf dès que le filtre en utilisation atteint une certaine quantité cumulée de gaz l'ayant traversé. Cette quantité qui dépend également du charbon actif utilisé et de sa masse mise en oeuvre est déterminée sur la base d'exemples analogues aux exemples 1 à 3 précédents.

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'un gaz de synthèse contenant en majorité du sulfure d'hydrogène H_2S et obtenu par la réaction de l'hydrogène et du soufre liquide dans un appareil industriel, caractérisé en ce que l'on fait passer ce gaz dans un filtre contenant un solide choisi parmi des grains poreux de charbon actif, d'alumine, de silice.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les grains sont du charbon actif.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le filtre contient également un matériau adsorbant l'eau sélectivement par rapport à l'hydrogène sulfuré.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le matériau est un tamis moléculaire du type 3Å.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 622618
FR 0211156

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2 474 066 A (L.PREISMAN ET AL.) 21 juin 1949 (1949-06-21) * le document en entier *	1	B01D46/00 C01B17/16 B01J20/10 B01J20/20 B01J20/08
A	BE 352 419 A (SOCIÉTÉ D'ÉTUDE ET REALISATION) * revendications 1-3; figure 1 *	1,2	
A,D	US 5 173 285 A (S.TAKENAKA ET AL.) 22 décembre 1992 (1992-12-22) * revendication 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 juin 2003		Bertram, H	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1
EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211156 FA 622618**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-06-2003.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2474066	A	21-06-1949	AUCUN		
BE 352419	A		AUCUN		
US 5173285	A	22-12-1992	JP	1257109 A	13-10-1989
			JP	1803919 C	26-11-1993
			JP	5011045 B	12-02-1993
			JP	1803922 C	26-11-1993
			JP	2055210 A	23-02-1990
			JP	5011046 B	12-02-1993
			DE	68920358 D1	16-02-1995
			DE	68920358 T2	29-06-1995
			EP	0339818 A1	02-11-1989

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

DERWENT-ACC-NO: 2004-259406

DERWENT-WEEK: 200652

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Purification of hydrogen sulphide synthesised
form hydrogen and liquid sulfur by passage through a
porous filter compound

INVENTOR: LE BEC, R; LE BEC, R O M

PRIORITY-DATA: 2002FR-0011156 (September 6, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
ES 2257696 T3	August 1, 2006	N/A
000 C01B 017/16		
FR 2844208 A1	March 12, 2004	N/A
009 B01D 046/00		
WO 2004022482 A2	March 18, 2004	F
000 C01B 017/16		
AU 2003278253 A1	March 29, 2004	N/A
000 C01B 017/16		
EP 1542924 A2	June 22, 2005	F
000 C01B 017/16		
EP 1542924 B1	February 1, 2006	F
000 C01B 017/00		
DE 60303453 E	April 13, 2006	N/A
000 C01B 017/00		

INT-CL (IPC): B01D046/00, B01J020/08 , B01J020/10 , B01J020/20 ,
C01B017/00 , C01B017/16

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2844208A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Purification of a gas comprising mainly hydrogen sulfide
obtained by
reaction of hydrogen with liquid sulfur in an industrial unit, by
passing the
gas through a filter containing porous particles of active carbon,
alumina or

silica.

USE - The process of the invention resolves the problem of formation and decomposition of sulfanes, H_2S_x , where x is 2 or more.

ADVANTAGE - The advantage of using porous materials is that they become saturated with sulfur and/or sulfur compounds in the interior of their pores, thus avoiding blockage in the spaces between the particles. Active carbon is capable of retaining up to 70% of its initial wt. in sulfurised compounds. After use, the used carbon can be incinerated and converted entirely to CO , SO_2 and H_2O .

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0